ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1896-1897 N° [illegible]

SUR

QUELQUES OXYDES DOUBLES CRISTALLISÉS

OBTENUS A HAUTE TEMPÉRATURE.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Pharmacien de 1re classe,

Présentée et soutenue le 13 mai 1897,

M. DUFAU (Louis-Émile-René),

Né à Paris, le [illegible]

Ex-Préparateur des travaux de Chimie générale à l'École supérieure de Pharmacie,

Ex-Interne en médecine des Hôpitaux de Paris.

JURY { MM. MOISSAN, *Président*.
BOURQUELOT, *Professeur*.
OUVRARD, *Agrégé*.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1897

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1896-1897. N° 3.

SUR

QUELQUES OXYDES DOUBLES CRISTALLISÉS

OBTENUS A HAUTE TEMPÉRATURE.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Pharmacien de 1re classe,

Présentée et soutenue le mai 1897,

PAR

M. DUFAU (Louis-Émile-René),

Né à Paris, le 12 novembre 1870,

Ex-Préparateur des travaux de Chimie générale à l'École supérieure de Pharmacie,
Ex-Interne médaillé des Hôpitaux de Paris.

JURY : MM. MOISSAN, *Président*,
BOURQUELOT, *Professeur*,
OUVRARD, *Agrégé*.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1897

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS.

ADMINISTRATION.

MM. G. Planchon, Directeur, ✻, ❦ I.
A. Milne-Edwards, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✻, ❦ I.
E. Madoulé, Secrétaire, ❦ I.

PROFESSEURS.

MM. Planchon, ✻, ❦ I	Matière médicale.
A. Milne-Edwards, Membre de l'Institut, O ✻, ❦ I	Zoologie.
Riche, O ✻, ❦ I	Chimie minérale.
Jungfleisch, ✻, ❦ I	Chimie organique.
Le Roux, O ✻, ❦ I	Physique.
Bouchardat, ❦ I	Hydrologie et Minéralogie.
Marchand, ❦ I, professeur	Cryptogamie.
Radais, ❦ A, chargé de cours	Cryptogamie.
Prunier, ❦ I	Pharmacie chimique.
Moissan, Membre de l'Institut, O ✻, ❦ I	Toxicologie.
Guignard, Membre de l'Institut, ✻, ❦ I	Botanique générale.
Villiers-Moriamé, ❦ I	Chimie analytique.
Bourquelot, ❦ I, *chargé de cours*	Pharmacie galénique.

Directeur et Professeur honoraires : M. Chatin, Membre de l'Institut, O ✻, ❦ I.
Professeur honoraire : M. Berthelot, Membre de l'Institut, G. C. ✻, ❦ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. Leidié, ❦ I.
Gautier, ❦ A.
Bourquelot, ❦ I.

MM. Ouvrard, ❦ A.
Berthelot, ❦ A.
Radais, ❦ A.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. Grimbert	Chimie générale.
Lextreit, ❦ I	Chimie analytique.
Perrot, ❦ A	Micrographie.
Quesneville, ❦ I	Physique.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. Chastaing, ❦ I.
Bibliothécaire : M. Dorveaux, ❦ A.

A

MONSIEUR HENRI MOISSAN,

MEMBRE DE L'INSTITUT,

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

DE PARIS.

Témoignage de profonde reconnaissance.

ÉM. DUFAU.

SUR

QUELQUES OXYDES DOUBLES

CRISTALLISÉS

OBTENUS A HAUTE TEMPÉRATURE.

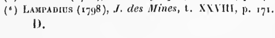
INTRODUCTION.

Lorsque Lavoisier eut terminé ses travaux sur les phénomènes d'oxydation, les substances métalliques étaient regardées comme incapables de fournir des composés oxygénés à fonction acide (1). Scheele devait bientôt faire les premières observations contraires à cette opinion. En étudiant la « mine de molybdène » (1778), puis le « tungsten » (1781), il obtint deux terres à propriétés nettement acides dont Bergmann soupçonna peu après le caractère métallique (2). Ce furent les deux premiers *acides métalliques* connus; leur nombre devait rapidement augmenter.

L'affinité qu'exercent entre eux les *oxydes métalliques proprement dits* ne fut reconnue que plus tard à la suite des observations de Darcet (3), Achard (4), Gerhard (5), Lampadius (6), portant sur la fusibilité particulière des mélanges d'oxydes qui, isolément, étaient infusibles, et

(1) Lavoisier (1777), *Histoire de l'Académie*, p. 594.

(2) Mémoires de Scheele (1785), traduction française, t. I, p. 245, t. II, p. 87.



(3) Darcet (1783), *J. de Physique*, t. XXII, p. 19.

(4) Achard (1783), *J. de Physique*, t. XXII, p. 179.

(5) Gerhard (1785), *J. de Physique*, t. XXVII, p. 34.

(6) Lampadius (1798), *J. des Mines*, t. XXVIII, p. 171.

celles de Guyton de Morveau [1] sur la précipitation simultanée d'oxydes primitivement dissous dans l'eau ou dans les alcalis lorsqu'on mélange leurs dissolutions.

Les travaux analytiques de Vauquelin, Klaproth, Tassaert, Berzelius, Laugier, Berthier, etc., ayant montré l'existence dans la nature d'un certain nombre de combinaisons bien définies d'oxydes métalliques : aluminates, ferrites, chromite, etc., les chimistes furent conduits à étudier d'une manière plus précise l'action réciproque des oxydes métalliques et les oxysels particuliers qui en résultent.

Par voie humide, c'est surtout aux travaux de Fremy que l'on est redevable des progrès accomplis dans cette étude [2]; Pelouze [3], Chancel [4] firent également des observations intéressantes surtout au point de vue analytique.

Dans leurs travaux sur la reproduction synthétique des minéraux, Ebelmen, Daubrée, Sainte-Claire Deville, Stanislas Meunier furent amenés à tenter la reproduction des oxydes doubles naturels, et les méthodes variées qu'ils imaginèrent dans ce but forment autant de procédés généraux pour la préparation des oxydes doubles par *voie sèche.* Ebelmen, qui s'était placé à un point de vue plus particulièrement chimique, réussit, par l'extension de ses expériences, à produire un certain nombre de combinaisons nouvelles entièrement comparables aux oxydes doubles naturels.

La plupart des méthodes ainsi mises en œuvre pour la production des oxydes doubles par voie sèche comportent

---

(1) Guyton de Morveau (1799), *Ann. de Chim.*, 1re série, t. XXXI, p. 246.

(2) Fremy (1844), *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XII, p. 301.

(3) Pelouze (1851), *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXIII, p. 9.

(4) Chancel (1856), *C. R.*, t. XLIII, p. 927.

l'emploi d'intermédiaires de nature variée qui peuvent, dans une certaine mesure, influencer les réactions ou tout au moins limiter les conditions de l'expérience. Dans ses belles recherches sur la chimie des hautes températures, M. Moissan ayant montré avec quelle facilité les oxydes chauffés au four électrique se combinent à la chaux du four pour donner des produits bien cristallisés ([1]), j'ai cru qu'il serait intéressant de poursuivre ces expériences pour étudier la formation des oxydes doubles sous l'action seule de la chaleur.

Le travail que j'ai l'honneur de présenter, limité à l'action des hautes températures sur les oxydes des métaux de la famille du fer en présence des oxydes alcalino-terreux et de la magnésie a été effectué dans le laboratoire de M. Moissan qui a bien voulu mettre à ma disposition le matériel spécial lui servant pour ses propres expériences. Je prie mon cher Maître de recevoir ici le témoignage de ma profonde gratitude pour son extrême obligeance ainsi que pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail.

GÉNÉRALITÉS.

Avant d'entrer dans l'étude détaillée des composés qui font l'objet de ce travail, je crois indispensable de donner quelques indications générales sur le mode opératoire ayant permis de les obtenir.

Ces expériences ont été faites au four imaginé par M. Moissan pour l'utilisation de l'arc électrique à la production des températures élevées. Le modèle employé est le four en carbonate de chaux pour creusets ([2]).

([1]) H. Moissan (1895), *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. IV, p. 136.

([2]) H. Moissan (décembre 1892), *C. R.*, t. CXV, p. 301 (1895); *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. IV, p. 365.

Les oxydes sur lesquels doit porter l'expérience doivent être purs et anhydres; leur mélange calciné au four Perrot au moment même de l'expérience est introduit dans la cavité du four en prenant certaines précautions pour empêcher la chaux d'intervenir dans la réaction. A cet effet, on commence par garnir le fond de la cavité d'une couche de l'oxyde basique, puis, à l'aide d'une feuille de tôle ou de carton roulée en cylindre et introduite dans la cavité, on divise celle-ci en deux compartiments concentriques; à l'intérieur, on tasse le mélange des deux oxydes et, à l'extérieur, une nouvelle quantité de l'oxyde basique, de telle sorte que, lorsqu'on enlève le cylindre, le mélange se trouve placé dans un creuset d'oxyde basique moins fusible et l'appareil est prêt à fonctionner.

Les courants utilisés avaient une intensité variable; pour les essais préliminaires, on a fait usage de courants de 30 à 35 ampères sous 45 volts; mais les meilleures conditions de chauffe ont été obtenues avec des courants de 300 à 350 ampères sous 60 volts; dans certains cas, il a été nécessaire d'utiliser 1000 ampères avec 70 volts.

La durée des expériences varie nécessairement avec la fusibilité des oxydes employés et aussi avec l'intensité du courant.

CHROMITES.

On sait que, soumis à l'action de la chaleur, le sesquioxyde de chrome subit, vers 900° [1], une modification accompagnée d'un dégagement notable de chaleur par suite de laquelle il devient insoluble dans les acides (Berzelius) et inattaquable à 440° par le soufre, l'hydrogène sulfuré, le chlore, l'oxygène [2]; qu'il semble, en un mot,

---

[1] Le Chatelier (1887), *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XLVII, p. 303.

[2] H. Moissan (1880), *C. R.*, t. XC, p. 817, 1357.

avoir perdu sa fonction basique. Les expériences qui suivent montrent que l'oxyde, ainsi modifié, conserve encore sa fonction acide et que, à des températures extrêmement élevées, il est encore capable de se combiner directement avec les oxydes basiques.

Les deux fonctions de l'oxyde chromique qui sont inégalement résistantes sont donc probablement indépendantes, et il est à remarquer que l'oxyde, séparé de combinaisons où il jouait le rôle acide, ne subit plus de transformation allotropique sous l'action de la chaleur [Le Chatelier (*loc. cit.*)].

Les ouvrages classiques désignent sous le nom de *chromites neutres* les composés de la forme Cr^2O^3RO dans lesquels l'oxyde chromique présente les caractères d'un acide bibasique; ce sont les plus nombreux et les mieux connus. L'existence de composés plus basiques paraît indiquer que, dans certaines circonstances, l'oxyde chromique possède une capacité de saturation plus grande : c'est ainsi que dans les chromites $Cr^2O^3.2CaO\,xH^2O$ (Pelouze), $Cr^2O^3.2MgO$ (Nichols) (Viard), $Cr^2O^3.2FeO$ [J. Clouet [1]] il se comporte comme un acide tétrabasique; l'observation de Bunsen, qui par l'électrolyse du protochlorure de chrome obtint des poudres noires dont la composition oscillait entre $Cr^2O^3.2CrO$ et $Cr^2O^3.3CrO$ [2], permet de supposer qu'il est peut-être même hexabasique.

Quoi qu'il en soit, la capacité de saturation de l'oxyde chromique pour les bases varie sous diverses influences, et l'action d'une température progressivement croissante lui fait subir une diminution graduelle caractérisée par le passage de la forme basique à la forme neutre avec séparation de quantités croissantes d'oxyde basique. Cette irrégularité apparente dans le mode de combinaison se retrouve

(1) J. Clouet (1868), *C. R.*, t. LXVIII, p. 762.

(2) Bunsen (1854), *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 619.

dans les fers chromés naturels; Clouet a en effet observé que l'oxyde chromique et le protoxyde de fer donnaient lieu à des combinaisons multiples telles que

$$Cr^2O^3 2FeO, \quad Cr^2O^3 FeO, \quad 3Cr^2O^3.2FeO,$$

de composition variable suivant les gisements, mais constante pour chaque localité. On va voir que, sous l'action calorifique de l'arc électrique, la capacité de saturation de l'*anhydride chromeux* subit encore de curieuses modifications dont le sens semble dépendre à la fois de l'intensité de l'arc employé et de la nature de l'oxyde basique en présence.

On a proposé, pour la préparation des chromites, un assez grand nombre de procédés que l'on peut ainsi résumer :

1° Réduction des chromates sous l'action de la chaleur [Persoz (1)];

2° Réduction par la chaleur d'un chromate ou d'un bichromate alcalin et double décomposition avec le chlorure du métal à combiner [Gerber (2)] [Viard (3)];

3° Combinaison directe des deux oxydes par l'intermédiaire d'un dissolvant lentement volatilisé à haute température (Ebelmen).

Pour combiner les deux oxydes directement, sans intermédiaire, il est nécessaire d'employer des températures très élevées, telles que celles que l'on obtient, par exemple, à l'aide du chalumeau oxhydrique ou de l'arc électrique.

Dans les expériences qui vont être décrites, l'oxyde chromique, préparé par voie sèche, avait subi la modification allotropique.

---

(1) Persoz (1861), *C. R.*, t. LIII, p. 69.

(2) Gerber (1877), *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXVII, p. 437.

(3) Viard (1889), *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. II, p. 331.

SESQUIOXYDE DE CHROME ET OXYDE DE MAGNÉSIUM.

On doit à M. Viard d'intéressantes observations sur le mode de combinaison du sesquioxyde de chrome avec la magnésie à des températures régulièrement croissantes; cet auteur a obtenu par calcination du chromate de magnésium : *au rouge naissant* un chromite basique $2MgOCr^2O^3$, *au rouge sombre* $3MgO.2Cr^2O^3$, puis, la température continuant à s'élever, ces modifications se poursuivent graduellement tendant de plus en plus vers le chromite neutre Cr^2O^3MgO (¹). C'est cette forme qu'ont obtenue *au rouge* Schweitzer (²), par calcination du chromate double de magnésium et de potassium et Gerber (³), en calcinant du bichromate de potassium avec du chlorure de magnésium; tous ces produits sont amorphes. Ebelmen, par l'emploi de sa méthode générale, a réussi à faire cristalliser ce chromite par dissolution des deux oxydes dans l'acide borique lentement volatilisé à la chaleur blanche (⁴).

Il était intéressant de voir comment se comportait le sesquioxyde de chrome avec la magnésie, à des températures encore plus élevées, en utilisant l'arc électrique comme agent calorifique.

Un mélange intime des deux oxydes, dans la proportion de 150^{gr} de sesquioxyde de chrome et de 40^{gr} de magnésie, a été introduit dans la cavité du four préalablement garnie d'une couche de magnésie de 1^{cm} d'épaisseur, puis chauffé pendant dix minutes avec un arc de 300 ampères sous 45 volts. Après refroidissement on a trouvé une masse

(¹) VIARD (1891), *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. V, p. 934.
(²) SCHWEITZER (1846), *J. pr. chem.*, t. XXXIX, p. 259.
(³) GERBER (1877), *Bull. Soc. chim.*, 2ᵉ série, t. XXVII, p. 437.
(⁴) EBELMEN (1847), *Ann. de Chim. et Phys.*, 3ᵉ série, t. XXII, p. 233.

cristalline d'un vert brun en partie fondue, lentement attaquable par l'acide chlorhydrique concentré avec dégagement de chlore à chaud, ce qui indique la formation d'une certaine quantité de *chromate* que l'on peut d'ailleurs facilement mettre en évidence par l'action de l'eau bouillante sur la masse concassée. En traitant à plusieurs reprises cette masse par l'acide nitrique bouillant, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien, on sépare un produit cristallisé qui représente la combinaison d'oxyde chromique et de magnésie stable à ces hautes températures. Comme dans les expériences qui vont suivre, ce produit est souillé d'oxyde chromique cristallisé en lamelles, que l'on sépare assez facilement par des lévigations répétées.

Il reste alors une poudre cristalline d'un vert foncé presque noir qui paraît, au microscope, composée de petits cristaux présentant des pointements octaédriques, les plus minces sont transparents, d'un beau vert clair, et sans action sur la lumière polarisée. La densité de ce composé est de 4,6 à 20°, sa dureté supérieure à celle du quartz, sa poudre vert clair; l'analyse lui attribue la formule Cr^2O^3MgO.

Une deuxième expérience conduite avec un arc de 1000 ampères sous 50 volts a donné une masse brune entièrement fondue, très dure et difficilement attaquable par les acides; les cristaux, péniblement séparés de cette masse, étaient également octaédriques et présentaient les autres caractères du produit précédemment obtenu.

Analyse. — Le produit finement pulvérisé doit être séché dans le vide sur l'acide sulfurique. On en prend 200^{mgr} à 400^{mgr} que l'on attaque dans un creuset de platine par environ dix fois ce poids d'un mélange d'azotate (4 parties) et de carbonate (1 partie) de potassium en fusion. Cette attaque, plus ou moins longue suivant la nature de l'oxyde basique, s'effectue d'une manière très régulière. Lorsqu'on juge l'attaque terminée, on porte le creuset au rouge, puis on l'abandonne au refroidissement. En reprenant alors par l'eau, on a le chrome en dissolution sous forme de chro-

mate de potassium et le métal de l'oxyde basique à l'état de carbonate ou d'oxyde insolubles.

Pour le chromite de magnésium en particulier l'attaque est un peu longue; il faut plus d'une demi-heure pour qu'elle soit complète. Dans la liqueur filtrée acidifiée par l'acide acétique on précipite le chrome sous forme de chromate mercureux qui par sa calcination donne le sesquioxyde de chrome; le précipité de magnésie une fois bien lavé est redissous dans l'acide chlorhydrique étendu et précipité de nouveau sous forme de phosphate ammoniacomagnésien. Voici les chiffres obtenus :

	I.	II.	III.	Calculé pour Cr^2O^3MgO.
MgO......	21,04	21,33	20,78	20,95
Cr^2O^3.....	78,90	78,28	79,00	79,05

Ce chromite présente des propriétés qui le distinguent de ceux qui seront décrits plus loin. Il se laisse assez facilement attaquer par l'acide sulfurique bouillant qui dissout à la fois du chrome et du magnésium; l'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique l'attaquent également mais plus difficilement; l'acide azotique bouillant est sans action. Le chlore, le brome, l'iode n'ont pas d'action marquée. Le chromite de magnésium est assez difficilement oxydable, même dans l'oxygène au rouge; les oxydants comme le chlorate ou le nitrate de potassium en fusion n'agissent que très lentement, et cependant sa formation au four électrique est accompagnée de celle d'une notable quantité de chromate de magnésium.

Il résulte de ces faits que, à température suffisamment élevée, le sesquioxyde de chrome modifié se combine directement avec l'oxyde de magnésium pour donner le chromite neutre Cr^2O^3MgO. Quelle que soit l'intensité de l'arc, et par suite la température atteinte, c'est toujours cette forme qui a pris naissance.

Les faits connus sur les combinaisons du sesquioxyde de chrome avec la magnésie se résument ainsi :

Voie humide. — A froid : $Cr^2O^3.2MgO.xH^2O$ [Nichols([1])].
Voie sèche. — Rouge naissant : $Cr^2O^3.2MgO$ (Viard).
» Rouge sombre : $2Cr^2O^3.3MgO$.
» Rouge : $Cr^2O^3.MgO$ amorphe (Schweitzer) (Gerber).
» Chaleur blanche : $Cr^2O^3.MgO$ cristallisé (Ebelmen).
» Températures extrêmes produites par l'arc électrique : Cr^2O^3MgO cristallisé.

SESQUIOXYDE DE CHROME ET OXYDE DE CALCIUM.

En chauffant au rouge du chlorure de calcium avec du bichromate de potassium, Gerber a obtenu un chromite de calcium répondant à la formule Cr^2O^3CaO se présentant sous la forme d'une poudre cristalline vert olive, dont il n'étudia pas les propriétés ([2]). Ebelmen n'a pas réussi à combiner directement ces deux oxydes par l'emploi de sa méthode générale ([3]) ; cependant Sainte-Claire Deville, préparant à la forge du chrome dans un creuset de chaux, vit se former une petite quantité d'un chromite cristallisé dont il ne détermina pas la composition ([4]). M. Moissan, en réalisant dans un four électrique en chaux l'affinage de la fonte de chrome, a observé l'abondante formation d'un composé répondant à la formule $Cr^2O^3 4CaO$, se présentant sous la forme de cristaux lamellaires transparents décomposables par l'eau, et la formation simultanée d'aiguilles vert foncé dont il n'a pas poursuivi l'étude ([5]).

J'ai entrepris quelques nouvelles expériences dans le

([1]) NICHOLS (1869), *American Journal of Science and Arts*, 2e série, t. XLVII, p. 19.
([2]) GERBER (1877), *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXVII, p. 435.
([3]) EBELMEN (1847), *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. XXII, p. 233.
([4]) DEVILLE (1856), *Ann. de Chim. et Phys.*, t. XLVI, p. 200.
([5]) H. MOISSAN (1895), *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. IV, p. 142.

but de reproduire cette deuxième combinaison et d'en déterminer la nature.

Un mélange de 115gr de sesquioxyde de chrome calciné et de 45gr de chaux vive, introduit directement dans la cavité du four électrique, a été chauffé d'abord avec un arc de 700 ampères sous 50 volts; la masse cristalline résultant de cette opération montrait, à côté de lamelles jaunâtres, semblables à celles décrites par M. Moissan, des aiguilles de plusieurs millimètres, de couleur foncée, groupées en masses à structure rayonnée. Avec un arc d'intensité moindre, 300 ampères sous 45 volts, on obtient encore des aiguilles, mais plus de lamelles jaunâtres.

Pour isoler les aiguilles, les parties cristallines détachées du four sont traitées par l'acide chlorhydrique concentré. La réaction est vive et accompagnée des phénomènes qui caractérisent la décomposition des chromates par l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire coloration de la liqueur en brun, puis en vert, en même temps qu'il se dégage du chlore. Quand la réaction est terminée, on continue par des attaques à l'acide chlorhydrique bouillant jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Enfin, par des lévigations répétées, on sépare de l'oxyde chromique cristallisé qui souille le produit. Le résidu de ces différents traitements se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques d'un vert très foncé à reflets métalliques. Au microscope, les cristaux minces sont transparents et d'une belle couleur verte. La densité de ce composé est de 4,8 à 18°, sa dureté voisine de 6, la poudre en est vert clair.

Analyse. — Le procédé précédemment décrit, appliqué à l'étude de ce composé, a donné les résultats suivants :

			Calculé pour Cr^2O^3CaO.
Cr^2O^3....	73,30	73,18	73,13
CaO.....	26,75	26,54	26,87

Le chromite neutre de calcium cristallisé présente une certaine résistance à l'action des différents agents chimiques : le fluor ne l'attaque pas à froid; si l'on élève légèrement la température, il se produit une vive incandescence accompagnée d'épaisses fumées jaunes. Le chlore au rouge vif l'attaque lentement en donnant du chlorure de calcium, l'oxyde de chrome ne paraît pas attaqué. Dans les mêmes conditions, le brome et l'iode n'agissent pas sensiblement. Le chromite de calcium est très facilement oxydable; pulvérisé et chauffé au contact de l'air, même au-dessous de 100°, il se transforme en partie en chromate que l'on peut mettre en évidence en reprenant par l'eau. Cette tendance si grande à l'oxydation explique la formation des chromates accompagnant la production des chromites au four électrique et, par suite, les phénomènes qui accompagnent les attaques par l'acide chlorhydrique : le chromate et le sesquioxyde cristallisé qui l'accompagne se forment vraisemblablement au moment où, l'arc étant interrompu, l'air pénètre librement dans le four et vient au contact de la masse incandescente. Dans l'oxygène, le chromite de calcium brûle tout à coup à la température de ramollissement du verre. Ce chromite résiste à l'action des acides fluorhydrique et chlorhydrique en dissolution et des acides azotique et sulfurique concentrés. L'acide fluorhydrique anhydre agit au rouge en donnant du fluorure de calcium, l'oxyde chromique reste inattaqué et amorphe. L'acide chlorhydrique anhydre agit de même au rouge, la réaction a lieu avec incandescence.

L'azotate, le chlorate de potassium en fusion attaquent facilement le chromite de calcium ; avec ce dernier l'attaque est particulièrement énergique et donne lieu à une vive incandescence. La potasse et les carbonates alcalins en fusion agissent de même.

En résumé, le sesquioxyde de chrome donne avec l'oxyde de calcium les combinaisons suivantes :

Par voie humide........	$Cr^2O^3.2CaO\,xH^2O$ [Pelouze (1)],
Par voie sèche, *au rouge*.	Cr^2O^3CaO (Gerber) (2).
Avec l'arc électrique...	Combinaison directe des deux oxydes et formation du chromite neutre Cr^2O^3CaO, avec un arc de 300 ampères sous 45 volts; avec un arc de 700 ampères et 50 volts on voit apparaître un nouveau composé, le chromite tétracalcique $Cr^2O^3.4CaO$ qui devient surtout abondant avec un arc de 1000 ampères sous 50 volts (3).

SESQUIOXYDE DE CHROME ET OXYDE DE STRONTIUM.

Le chromite de strontium n'est pas stable à haute température, il paraît encore plus facilement oxydable que le chromite de calcium.

Un mélange intime des deux oxydes soumis à l'action calorifique d'arcs d'intensité variable, tels que 50 ampères et 50 volts, puis 300 ampères et 55 volts, a fourni une masse cristalline verte, ne paraissant contenir que du chromate et de l'oxyde chromique cristallisé, qui reste seul après traitements à l'acide chlorhydrique et aussi après épuisement de la masse par l'eau bouillante. L'em-

(1) PELOUZE (1851), *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXIII, p. 9.

(2) Il est probable que c'est ce chromite qu'a obtenu Deville en chauffant à la forge du chrome dans un creuset de chaux.

(3) M. Moissan a donné la preuve chimique de l'élévation de la température avec l'intensité du courant (1895). (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. IV, p. 390.)

ploi d'un arc de 1000 ampères sous 70 volts n'a rien changé à la réaction.

SESQUIOXYDE DE CHROME ET OXYDE DE BARYUM.

Avec la baryte, l'expérience a donné une nouvelle forme de combinaison du sesquioxyde de chrome avec les oxydes basiques; il s'est formé un polychromite :

$$4Cr^2O^3BaO.$$

Un mélange intime de parties égales d'oxyde chromique et de baryte anhydre, introduit dans la cavité du four et séparé des parois par une assez épaisse couche de baryte, a été chauffé avec un arc de 300 ampères et 50 volts pendant dix minutes; l'expérience terminée, on trouve dans le four une masse fondue verte, à cassure cristalline, que l'on attaque par l'acide chlorhydrique. Comme dans les expériences précédentes, la réaction est vive, il se produit un dégagement de chlore et la liqueur se colore d'abord en brun, puis en vert. On finit d'isoler et de purifier les parties cristallisées par des traitements répétés à l'acide chlorhydrique bouillant jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Il reste alors un mélange de cristaux se superposant par l'agitation du liquide qui les baigne : d'abord des cristaux foncés et brillants, représentant la combinaison d'oxyde chromique et de baryte et, au-dessus, des lamelles vertes d'oxyde chromique cristallisé; on arrive à les séparer par des lévigations répétées.

Le composé ainsi obtenu se présente sous la forme de petits cristaux noirs et brillants, donnant une poudre d'un brun légèrement verdâtre; au microscope ces cristaux sont bruns par transparence et paraissent cristal-

lisés dans le système hexagonal; ils rayent facilement le verre, ils sont même un peu plus durs que le quartz; leur densité est de 5,4 à 15°. Ce composé résiste à l'action des acides fluorhydrique, chlorhydrique, azotique, sulfurique. Le chlore et le brome l'attaquent très lentement au rouge vif avec formation de chlorure et de bromure de baryum, l'oxyde chromique paraît inattaqué; l'iode n'agit pas dans les mêmes conditions. Dans l'oxygène, au-dessous du rouge, il se produit une vive incandescence avec formation de chromate de baryum; comme pour le chromite de calcium, il suffit de le chauffer au contact de l'air pour en produire lentement l'oxydation. La vapeur d'eau est sans action au rouge vif; il en est de même du soufre à la température de ramollissement du verre. Les acides fluorhydrique et chlorhydrique anhydres agissent très lentement au rouge en donnant du fluorure et du chlorure de baryum, l'oxyde chromique paraît inattaqué. Les divers oxydants, chlorate, azotate de potassium en fusion attaquent facilement ce chromite; il en est de même pour les alcalis et leurs carbonates.

Analyse. — L'attaque par le mélange de nitrate et de carbonate de potassium en fusion permet de séparer, assez facilement, le chrome du baryum; si le précipité de carbonate de baryum n'est pas bien blanc (chromate de baryum), on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de soude jusqu'à ce que la teinte jaune ait disparu. Voici les chiffres obtenus :

				Théorie pour $4Cr^2O^3BaO$.
BaO......	19,95	19,80	20,06	20,04
Cr^2O^3.....	80,04	79,65	79,88	79,96

Ainsi, à température suffisamment élevée, l'oxyde chromique se combine directement à l'oxyde de baryum pour donner un polychromite malgré la présence d'un

excès d'oxyde basique. Au rouge, par calcination d'un mélange de bichromate de potassium et de chlorure de baryum, Gerber avait obtenu le chromite Cr^2O^3BaO (1).

FERRITES.

La similitude de propriétés des sesquioxydes de fer et de chrome se poursuit encore dans la manière dont ils se conduisent avec les oxydes basiques.

Comme pour l'oxyde chromique, les deux fonctions de l'oxyde ferrique étant inégalement résistantes, paraissent indépendantes; car, tandis que ses propriétés basiques disparaissent vers 950° (2), lorsqu'il subit la transformation allotropique, il conserve son caractère acide aux plus hautes températures; de même enfin, l'oxyde séparé des combinaisons où il joue le rôle acide, ne subit plus de transformation allotropique sous l'action de la chaleur (Le Chatelier).

La capacité de saturation du sesquioxyde de fer pour les oxydes basiques ne paraît pas avoir été déterminée d'une manière précise, elle semble d'ailleurs varier aussi avec les conditions de l'expérience; à côté des composés de la forme Fe^2O^3RO, qui sont les mieux connus, on a décrit des composés plus basiques tels que $Fe^2O^3.4CaO$ [Pelouze (3)] et même $Fe^2O^3.6MgO$ [Krant (4)], [Igelstrom (5)].

Ces ferrites basiques ont été obtenus à basse tempéra-

(1) Gerber (1877), *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXVII, p. 435.

(2) Le Chatelier (1887), *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XLVII, p. 303.

(3) Pelouze (1851), *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXIII, p. 5.

(4) Krant (1863), *Arch. der Pharm.*, 2e série, t. CLXVI, p. 36.

(5) Igelström (1867), *Jahresbericht, min.*, p. 607.

ture, par voie humide; l'action de la chaleur jusqu'au rouge blanc paraît donner lieu à la formation de ferrites neutres (Ebelmen, Deville, Percy, etc.); mais, sous l'action de températures plus élevées, ce sont de nouveau des composés basiques qui tendent à prendre naissance.

En effet, lorsqu'on chauffe au four électrique, à l'aide d'un arc de 300 ampères sous 70 volts, un mélange d'oxyde de fer et de magnésie avec les précautions ordinaires pour éviter l'intervention de la chaux, on obtient une masse entièrement fondue d'un brun foncé et très dure; le composé ainsi formé est décomposable par l'eau, et les acides le dissolvent assez facilement sans résidu; il ne s'est donc pas formé dans ces conditions le ferrite neutre $MgOFe^2O^3$, insoluble dans les acides, décrit par Deville (1).

M. J. Percy a annoncé qu'on pouvait combiner directement l'oxyde ferrique avec la chaux par l'action seule de la chaleur blanche sur le mélange en proportion moléculaire des deux oxydes (2) et qu'il se formait, dans ces conditions, le ferrite Fe^2O^3CaO. Suivant M. Le Chatelier, lorsqu'on cherche à fondre un pareil mélange, on observe la réduction partielle du sesquioxyde même dans une flamme aussi oxydante que possible; mais, si l'on ajoute au mélange un excès de chaux, la fusion devient facile et s'effectue sans réduction de l'oxyde ferrique (3). En chauffant au four électrique un mélange d'oxyde de fer et de chaux, j'ai obtenu un produit cristallin que, malheureusement, il ne m'a pas été possible d'isoler. Le composé qui se forme dans ces conditions est, en effet, assez instable; l'eau le décompose lentement; il fixe l'acide carbonique de l'air et les acides le dissolvent sans ré-

(1) Deville (1861), *C. R.*, t. LIII, p. 199.
(2) J. Percy (1861), *Phil. Mag.*, 4e série, t. XLV, p. 455.
(3) H. Le Chatelier (1887), *Ann. des Mines*, 8e série, t. II, p. 408.

sidu [1]. L'eau sucrée dissout à la fois du fer et de la chaux en se colorant en jaune verdâtre; cette dissolution, décolorée instantanément par l'addition de quelques gouttes d'acide azotique ou sulfurique, fonce au contraire de couleur par l'acide chlorhydrique; l'acide acétique lui donne une teinte jaune rosé.

D'autres expériences tentées avec la strontiane, puis la baryte, n'ont pas donné de meilleurs résultats, et il a été également impossible de séparer un produit défini.

MANGANITES.

Le caractère acide du bioxyde de manganèse a été mis en évidence par les observations de Weldon et les recherches de MM. Gorgeu [2] et Risler [3]. M. G. Rousseau a signalé les modifications curieuses que subit cet oxyde dans ses combinaisons avec les bases sous l'action d'une température progressivement croissante.

Jusqu'à une température un peu supérieure au rouge sombre, il donne, en effet, des polymanganites de la forme générale $5MnO^2RO$ [Gorgeu [4]], (Risler); mais, sous l'action de l'élévation progressive de la température, M. Rousseau a pu obtenir des composés de la forme $3MnO^2RO$, puis $2MnO^2RO$, MnO^2RO et même un composé encore plus basique $MnO^2.2RO$ [5] comparable à l'oxyde salin ($MnO^2.2MnO$); aux températures élevées obtenues par l'emploi du chalumeau à oxygène, cet auteur avait observé la décomposition de tous les manganites, le bioxyde de manganèse devenant protoxyde cristallisé [6].

---

(1) Le ferrite Fe^2O^3CaO de J. Percy est inattaquable par les acides.

(2) Gorgeu (1862), *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXVI, p. 153.

(3) Risler (1878), *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. XXX, p. 111.

(4) Gorgeu (1877), *C. R.*, t. LXXXIV, p. 177.

(5) G. Rousseau (1886), *C. R.*, t. CII, p. 425.

(6) G. Rousseau (1885), *C. R.*, t. CI, p. 168.

Les résultats obtenus dans les expériences précédentes devaient me conduire à tenter la production des manganites par synthèse directe sans intermédiaire.

1° *Bioxyde de manganèse et magnésie.*

Un arc électrique de 300 ampères sous 70 volts agissant pendant huit minutes sur un mélange de bioxyde de manganèse et de magnésie a donné une masse noire dure, très nettement cristallisée, donnant une poudre d'un rouge brun facilement soluble dans les acides; l'acide chlorhydrique donne une dissolution rouge foncé avec dégagement de chlore; l'acide nitrique l'attaque avec dégagement gazeux. L'eau à froid décompose lentement ce composé; l'eau sucrée dissout à la fois du manganèse et du magnésium. Ce peu de stabilité rendait difficile l'étude de ce composé et, malgré de nombreux essais, il n'a pas été possible d'en séparer un produit défini.

2° *Bioxyde de manganèse et chaux.*

La série des combinaisons du bioxyde de manganèse, avec l'oxyde de calcium obtenues par M. Rousseau à des températures variées rendait cette expérience particulièrement intéressante; mais l'action de l'arc sur le mélange des deux oxydes n'a jamais donné qu'une masse brune et amorphe.

Je me suis alors appliqué à modifier les conditions de l'expérience et j'ai songé à utiliser la facile volatilisation du manganèse sous l'action de l'arc électrique en faisant agir la vapeur métallique sur la chaux en fusion.

L'expérience est très simple : dans un four électrique en chaux on introduit un creuset de charbon contenant du manganèse ou de l'oxyde de manganèse et reposant sur un lit de magnésie. L'action calorifique d'un arc de

300 ampères sous 60 volts ne tarde pas à volatiliser le manganèse dont la vapeur vient ainsi au contact de la chaux fondante dans les conditions d'oxydation observées à propos des chromites. Après douze ou quinze minutes de chauffe, l'expérience étant arrêtée et l'appareil refroidi, on trouve toute la partie inférieure du dôme transformée sur une assez grande épaisseur en une masse d'apparence métallique très nettement cristalline.

Le composé ainsi formé se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur brune avec dégagement de chlore; l'acide azotique a peu d'action à froid; mais, en chauffant, l'action se produit tout à coup avec dégagement gazeux. Décomposé par l'eau à froid, ce produit cède à l'eau sucrée à la fois du manganèse et de la chaux; la dissolution, qui s'effectue en très peu de temps, est rouge brun foncé; l'addition d'alcool en sépare un précipité rose et l'addition d'une goutte d'acide le décolore instantanément. Le peu de stabilité de ce composé ne permettant pas d'en séparer les cristaux par un procédé chimique, les parties les plus homogènes ont été séparées mécaniquement et soumises à l'analyse.

Analyse. — Le produit est dissous dans l'acide chlorhydrique à chaud. Le manganèse précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque est pesé à l'état de protosulfure; la chaux, précipitée dans la liqueur filtrée par l'oxalate d'ammoniaque a été pesée, sous forme de sulfate. On a ainsi obtenu les chiffres suivants :

Mn......	27,05	26,23	26,52	26,00	26,51
CaO....	62,48	65,75	62,38	66,50	61,64

Le produit ainsi analysé est loin d'être pur : l'examen microscopique le montre souillé d'un assez grand nombre de parties brunes beaucoup plus foncées que les lamelles transparentes brun rougeâtre qui représentent la combinaison d'oxyde de manganèse et de chaux; il est donc probable qu'il se forme, dans ces conditions, un manganite

plus basique que ceux qui ont été obtenus, jusqu'ici, à des températures moins élevées, qui se trouvent résumés dans le Tableau suivant :

$5MnO^2$ CaO cristallisé obtenu	*au rouge,*	par Risler [1],	
$3MnO^2$ CaO crist. en aiguilles	vers 800°,	par Rousseau [2],	
$2MnO^2$ CaO crist. en aiguilles	entre 800° et 1000°,	»	
MnO^2 CaO prismes courts	entre 1000° et 1100°,	»	[3],
$MnO^2 2CaO$ paillettes	vers le *rouge orange,*	»	[4].

Le composé qui se forme ainsi à la température de volatilisation du manganèse et en présence d'un excès de chaux est peut-être le terme suivant de la série $MnO^2.3CaO$.

Aux propriétés chimiques déjà décrites de ce composé on doit ajouter que le chlore et le brome l'attaquent au-dessous du rouge avec incandescence et formation de chlorure et de bromure de calcium ; avec l'iode l'action est plus lente. L'acide chlorhydrique anhydre agit également au rouge vif avec incandescence. L'oxygène est sans action ; il en est de même des oxydants neutres, chlorate et azotate de potassium.

Si, dans l'expérience qui vient d'être décrite, on continue à chauffer longtemps après disparition des vapeurs métalliques, on finit par obtenir de la chaux cristallisée colorée en rose plus ou moins brun, mais donnant toujours du chlore par l'action de l'acide chlorhydrique.

3° Avec la strontiane et la baryte, l'action de l'arc sur le mélange des oxydes n'a donné aucun résultat satisfaisant; dans aucun cas cependant on n'a trouvé de protoxyde de manganèse cristallisé et l'action de l'acide chlorhydrique sur le produit de la réaction a toujours donné un abondant dégagement de chlore.

---

(1) RISLER (1878), *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXX; p. 111.
(2) ROUSSEAU (1886), *C. R.*, t. CII; p. 426.
(3) id. (1893), *C. R.*, t. CXVI; p. 1061.
(4) id. (1895), *C. R.*, t. CI; p. 168.

COBALTITES.

L'existence d'un bioxyde de cobalt correspondant au peroxyde de manganèse a été démontrée par les observations de MM. Th. Bayley (1), Fischer (2), A. Carnot (3), Schröder (4) et Vortmann (5).

Ces auteurs ont remarqué que, lorsqu'on précipite un sel de cobalt par un hypochlorite, un hypobromite alcalins, ou par la potasse en présence de l'iode, le précipité contient toujours plus d'oxygène que n'en exige la théorie par le sesquioxyde. Dans aucun cas cependant 10 atomes de cobalt n'ont correspondu exactement à 20 atomes d'oxygène; le maximum d'oxydation observé est représenté par la formule $Co^{10}O^{19,8}$; sa formation exige l'emploi de l'iode comme agent oxydant et d'une température comprise entre 50° et 60° (Vortmann). A froid on n'obtient que le composé $Co^{10}O^{16,9}$ (Bayley, Vortmann); une chaleur trop élevée est également défavorable; c'est ainsi que dans la liqueur bouillante il ne se forme que des composés variant entre $Co^{10}O^{15,8}$ et $Co^{10}O^{16,4}$ (Bayley, Carnot, Vortmann).

Ces précipités retiennent beaucoup d'alcali et les différents auteurs qui les ont étudiés les regardaient plus ou moins comme des sels alcalins et cobalteux du bioxyde CoO^2. Schwartzemberg, qui en 1856 avait obtenu un composé répondant à la formule $3Co^3O^5K^2O + 3H^2O$, avait déjà soupçonné le caractère acide du bioxyde de cobalt et il considérait ce composé comme pouvant s'écrire

$$\left.\begin{matrix} K^2O \\ 2H^2O \end{matrix}\right\} 3CoO^2 + 3(CoO\ CoO^2) + H^2O;$$

(1) Th. Bayley (1879), *Chemical News*, t. XXXIX; p. 81.
(2) Fischer (1889), *Chem. Centralblatt*, t. I; p. 705.
(3) A. Carnot (1889), *C. R.*, t. CVIII; p. 610.
(4) Schroeder (1890), *Chem. Centralblatt*, t. I; p. 933
(5) Vortmann (1891), *Berichte*, t. XXIV; p. 2744.

mais cette propriété du bioxyde de cobalt de se comporter comme un acide vis-à-vis des oxydes basiques est devenue surtout évidente depuis les recherches de M. G. Rousseau qui a décrit deux cobaltites de baryum, l'une $2CoO^2BaO$, l'autre CoO^2BaO.

Les expériences qui suivent semblent montrer que, lorsqu'on chauffe au contact de l'air et à très haute température de l'oxyde de cobalt en présence d'un oxyde basique, c'est le bioxyde qui tend à prendre naissance pour donner des cobaltites plus ou moins stables.

SESQUIOXYDE DE COBALT ET OXYDE DE MAGNÉSIUM.

Un mélange intime de 75^{gr} de magnésie et de 150^{gr} d'oxyde de cobalt résultant de la calcination ménagée de l'azotate, introduit dans le four avec les précautions ordinaires, a été chauffé pendant dix minutes avec un arc de 300 ampères et de 70 volts. L'opération terminée, le produit, qui avait subi un fort retrait, se présentait sous la forme d'une masse cristalline d'un rouge grenat foncé tranchant sur la teinte bleu foncé presque noir qu'avait prise la chaux du four dans le voisinage du mélange.

Les parties les mieux cristallisées, soigneusement séparées, ont été laissées en contact pendant quelque temps avec de l'eau très légèrement acidulée par l'acide acétique. Le produit ainsi séparé, parfaitement homogène, possède une structure cristalline très nette; au microscope, les fragments un peu volumineux ont un reflet métallique, les parties minces sont transparentes et d'une jolie teinte grenat. La densité de ce composé à 20° est de 5,06, sa dureté moindre que celle du verre mais supérieure à celle de la fluorine, enfin sa poudre présente une teinte brune légèrement rougeâtre. L'analyse lui assigne la formule

$$CoO^2MgO.$$

Ce composé, dont la stabilité vis-à-vis de la chaleur est considérable, résiste moins à l'action des différents agents chimiques. Les acides fluorhydrique, chlorhydrique le dissolvent avec facilité, ce dernier avec dégagement de chlore; les acides azotique et sulfurique agissent moins énergiquement mais avec dégagement gazeux. La dissolution ammoniacale décompose ce cobaltite à froid et lui enlève de l'oxyde de cobalt en se colorant en rose. L'oxygène est sans action même au rouge vif, le soufre donne du sulfure de cobalt au-dessous du rouge. Le chlore agit lentement au rouge en donnant un sublimé bleu de chlorure de cobalt, le brome agit également, mais l'iode semble inactif dans les mêmes conditions. Les oxydants tels que l'azotate et le chlorate de potassium en fusion sont sans action sur ce composé.

Analyse. — Le produit est dissous dans l'acide chlorhydrique à chaud; dans cette dissolution le cobalt est précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque, redissous dans l'acide chlorhydrique, précipité de nouveau par la potasse, puis pesé à l'état de métal après réduction de l'oxyde dans l'hydrogène. Le magnésium est précipité sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien dans la liqueur séparée du sulfure de cobalt.

Voici les chiffres obtenus :

				Théorie pour CoO^2MgO.
MgO.....	30,33	30,53	30,37	30,76
Co.......	»	45,67	45,03	44,80

SESQUIOXYDE DE COBALT ET OXYDES ALCALINO-TERREUX.

Les composés alcalino-terreux correspondants ne paraissent pas stables à ces hautes températures.

Avec la chaux, deux expériences conduites : l'une avec un arc de 280 à 300 ampères sous 50 volts, l'autre avec 1000 ampères et 70 volts ont donné une masse

fondue d'un bleu foncé presque noir, à cassure faiblement cristalline s'altérant au contact de l'air. La chaux du four en partie fondue qui se trouvait au contact du mélange possédait une jolie teinte bleue [1]. Les acides agissant sur le produit de cette réaction l'attaquent avec énergie, l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. L'eau le décompose lentement à froid, l'eau sucrée dissout à la fois de la chaux et du protoxyde de cobalt probablement combinés; cette dissolution nettement rose est rapidement décolorée par l'addition de quelques gouttes d'acide étendu.

Avec la strontiane, le résultat n'a pas été meilleur : une chauffe d'une dizaine de minutes avec 60 volts et 300 ampères a donné une masse boursouflée, d'un brun très foncé sans apparence cristalline, facilement attaquée par les acides, avec dégagement de chlore pour l'acide chlorhydrique. L'action de l'eau sucrée sur cette masse est assez curieuse : on observe bien, comme dans le cas précédent, la dissolution simultanée des deux oxydes, mais avec une teinte verte de la liqueur comme la dissolution d'un sel de nickel; avec le temps, cette coloration se modifie lentement en devenant violette, mauve et enfin rose.

M. Rousseau a réalisé la formation de cobaltites de baryum en déplaçant par la baryte le protoxyde de cobalt du sesquioxyde considéré comme oxyde salin CoO^2CoO. L'auteur a ainsi obtenu deux composés : l'un $2CoO^2BaO$ se formant vers 800°, l'autre CoO^2BaO entre 1000° et 1100°; il a de plus observé que, la température continuant à s'élever, il se forme des produits de plus en plus condensés et qu'à la fin il y avait résolution du produit en ses éléments.

En chauffant pendant dix minutes au four électrique

---

[1] On verra plus loin que le nickel, dans les mêmes conditions, donne une teinte rose à la chaux cristallisée.

un mélange d'oxyde de cobalt et de baryte avec 300 ampères sous 55 volts, on obtient une masse grise entièrement amorphe. Facilement attaquable par les acides elle donne un abondant dégagement de chlore avec l'acide chlorhydrique; l'eau la décompose à froid et l'eau sucrée dissout à la fois du cobalt et de la baryte en se colorant en rose; quelques gouttes d'acide font disparaître cette coloration instantanément.

NICKELITES.

Les observations de C. Vicke (¹) et de Th. Bayley (²) laissaient entrevoir pour le nickel l'existence d'un terme d'oxydation supérieur au sesquioxyde. Ces auteurs ont en effet observé que lorsqu'on précipite la dissolution d'un sel de nickel par un hypochlorite alcalin, l'oxyde précipité a pour formule Ni^4O^7 (Vicke) ou Ni^3O^5 suivant Bayley; très instable ce composé se réduit par la seule ébullition de la liqueur en donnant le sesquioxyde [Vicke, A. Carnot (³)].

L'oxyde supérieur, obtenu dans ces conditions, paraissait jouir de propriétés acides; Berzelius remarqua, en effet, qu'en précipitant par la potasse en présence d'un hypochlorite, le mélange d'un sel de nickel avec un autre sel métallique, on obtient une combinaison des deux oxydes et que dans le cas du zinc cette combinaison est assez intime pour qu'un excès de potasse ne puisse en séparer l'oxyde de zinc (⁴).

La formation au four électrique du cobaltite de ma-

(¹) C. Vicke (1865), *Zeitsch. für Chem.*, nouvelle série, t. I, p. 86, 303.

(²) Th. Bayley 1879) *Chemical News*, t. XXXIX, p. 81.

(³) A. Carnot (1889), *C. R.*, t. CVIII, p. 610.

(⁴) Berzelius (1846), *Traité de Chimie*, 2ᵉ édit. française, t. II, p. 630.

gnésium devait naturellement me conduire à tenter la formation d'un composé de nickel correspondant.

OXYDE DE NICKEL ET OXYDE DE MAGNÉSIUM.

Un mélange intime de 165^{gr} d'oxyde de nickel résultant de la calcination ménagée du nitrate et de 40^{gr} de magnésie a été chauffé pendant douze minutes avec un arc de 300 ampères sous 60 volts. Après refroidissement, on a trouvé dans le four une masse *vert clair* nettement cristalline tranchant vivement sur la teinte *rose vif* qu'avait prise la chaux du four au voisinage du mélange.

Ce produit, traité par l'acide chlorhydrique, s'est laissé lentement attaquer à froid avec dégagement de bulles gazeuses reconnues pour de l'hydrogène.

Avec l'acide azotique il ne s'est produit presque rien à froid, mais en chauffant quelque peu, la réaction devint vive et donna lieu à un abondant dégagement de vapeurs rutilantes. L'examen microscopique laissa voir des particules brillantes de nickel métallique réparties dans toute la masse.

OXYDE DE NICKEL ET OXYDE DE CALCIUM.

La coloration rose de la chaux du four, observée dans l'expérience précédente, rendait celle-ci particulièrement intéressante.

En chauffant pendant quinze à vingt minutes au four électrique un mélange de chaux vive et d'oxyde de nickel avec un arc de 300 ampères sous 50 volts, on obtient une masse fondue d'un beau rouge grenat, facilement clivable, dans deux directions perpendiculaires ; l'acide chlorhydrique l'attaque violemment avec, cette fois, un fort dégagement de chlore.

On obtient le même résultat, mais plus rapidement,

avec un arc plus puissant marquant par exemple 1000 ampères sous 70 volts; le chalumeau à oxygène donne encore lieu à ce phénomène de coloration, mais après vingt minutes de chauffe.

Pour séparer de cette masse un produit défini, susceptible d'être analysé, différents dissolvants ont été essayés.

L'eau décompose ce produit même à froid : une partie de la chaux entre en solution et il reste un précipité vert clair de protoxyde de nickel et de chaux, probablement combinés, car l'eau sucrée dissout simultanément ces deux oxydes en se colorant en vert. Une autre partie de la masse a été soumise à l'action de l'alcool absolu bouillant : il s'est séparé de petits cristaux cubiques ou prismatiques roses et transparents. Pour le purifier, ce résidu cristallin a été lavé par décantation dans l'alcool absolu, puis traité à plusieurs reprises par l'éther anhydre; les cristaux brillants ainsi séparés étaient enfin desséchés dans le vide sur l'acide sulfurique. Quoique ces cristaux soient relativement assez stables à l'air libre, il est prudent de faire ces différents traitements le plus rapidement possible. Les acides azotique et chlorhydrique les dissolvent avec facilité, ce dernier avec dégagement de chlore; l'ammoniaque les décompose à froid et leur enlève du nickel en se colorant en bleu.

L'analyse a montré qu'ils contenaient de 92,9 à 93,6 pour 100 de chaux; ils sont donc constitués par de la chaux cristallisée colorée par un oxyde supérieur du nickel.

Avec la strontiane, le résultat n'a pas été plus concluant : on a obtenu une masse fondue d'un rouge brun, transparente en lames minces, paraissant constituée par de la strontiane fondue colorée par de l'oxyde de nickel; ce produit présente les mêmes propriétés que le composé précédemment obtenu.

OXYDE DE NICKEL ET OXYDE DE BARYUM.

Avec la baryte j'ai été assez heureux pour obtenir un produit cristallisé facilement isolable que l'analyse a montré être une combinaison de bioxyde de nickel et d'oxyde de baryum répondant à la formule $2NiO^2BaO$; c'est-à-dire un dinickelite de baryum, correspondant au dicobaltite de M. Rousseau et à l'oxyde de Th. Bayley $Ni^3O^5(2NiO^2NiO)$.

Ce composé se forme par l'action calorifique d'un arc de 300 ampères et 60 volts, durant six à dix minutes, sur un mélange intime de sesquioxyde de nickel (85^{gr}) et de baryte anhydre (35^{gr}), ou de carbonate de baryte (200^{gr}); le mélange doit être séparé de la chaux du four par une couche assez épaisse de baryte.

L'opération terminée, on trouve dans le four une masse fondue grise dont la cassure laisse voir la structure cristalline. Des traitements rapides à l'eau bouillie froide, suivis de lévigations, débarrassent les cristaux de l'excès de baryte et des parties amorphes; on achève de les purifier par une série de lavages à l'alcool à 95° puis l'alcool absolu; on les traite ensuite par l'éther anhydre et on les dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

Le produit ainsi isolé se présente sous l'aspect de petits cristaux foncés et brillants donnant une poudre d'un brun légèrement verdâtre. Au microscope, ils ont l'éclat métallique et leur surface est irisée, les parties minces transparentes sont d'un rouge brun foncé. La densité de ce composé, que l'on a dû prendre dans la benzine anhydre, est de 4,8 à +20°, sa dureté est un peu supérieure à 4.

Le dinickelite de baryum est très peu stable; il est décomposé par l'eau qui lui enlève de la baryte, surtout à chaud. L'acide fluorhydrique ordinaire le dissout avec

effervescence, l'acide chlorhydrique avec élévation de la température et dégagement de chlore, l'acide azotique avec effervescence et dégagement de chaleur. La dissolution ammoniacale exerce également une action décomposante et se colore en bleu en dissolvant de l'oxyde de nickel.

Le chlore, le brome attaquent facilement ce composé au rouge, en donnant les chlorures et bromures correspondants. L'oxygène est sans action au rouge vif, mais le soufre agit avec incandescence à une température un peu supérieure au point de fusion du soufre. Les acides fluorhydrique et chlorhydrique anhydres l'attaquent avec facilité. Enfin les oxydants neutres, tels que le chlorate et l'azotate de potassium, en fusion, sont absolument sans action.

Analyse. — L'analyse de ce composé, qui ne présente aucune difficulté, a donné les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour $2NiO^2BaO$.
BaO ..	45,57	46,07	46,17	45,60	45,78
NiO...	45,08	45,21	45,59	45,06	44,64

Dans une première expérience, où le mélange avait été fait avec du protoxyde de nickel, il s'était produit une masse cristalline mélangée de nickel très divisé. Après avoir fait subir au produit de cette opération les traitements précédemment indiqués et séparé autant que possible, à l'aide d'une pince, les fragments de nickel métallique, il est resté un produit cristallisé en lamelles hexagonales d'un rouge brun foncé; ce produit, nettement différent du composé précédemment décrit, possède les mêmes propriétés chimiques; il n'a malheureusement pas été possible de le purifier complètement; l'analyse a montré qu'il contenait 48,31; 47,14 de nickel et 51,72; 50,55; 51,22; 51,76 de baryte.

Ainsi, en chauffant au contact de l'air et à température

suffisamment élevée le mélange d'un oxyde basique et d'un oxyde de nickel, ce dernier fixe de l'oxygène pour donner un bioxyde à caractère acide, capable de donner une nouvelle série de sels : les nickelites, parmi lesquels on pourrait peut-être ranger l'oxyde salin Ni^3O^4 ($NiO^2,2NiO$), comme cela a été proposé pour les oxydes de cobalt et de manganèse correspondants (Rousseau, Gorgeu).

CONCLUSIONS.

En résumé :

1° L'oxyde chromique modifié (anhydride chromeux) conserve sa fonction acide aux plus hautes températures que l'on puisse actuellement produire, et il peut se combiner avec les oxydes basiques directement, sans intermédiaire. La capacité de saturation de cet anhydride subit à ces hautes températures des modifications curieuses dont le sens semble dépendre à la fois de l'intensité de l'arc employé et de la nature de l'oxyde basique en présence. La formation du tétrachromite de baryum semble montrer que le chrome possède, comme l'étain, le silicium, etc., la propriété de s'accumuler dans une seule et même combinaison.

2° Le sesquioxyde de fer modifié peut également se combiner avec les oxydes basiques, pour donner des sels cristallisés, mais alors que les ferrites obtenus par voie sèche jusqu'au rouge blanc, qui ont la forme générale $Fe^2O^3.RO$, sont assez stables pour résister à l'action des acides; les composés obtenus à très haute température, qui paraissent beaucoup plus basiques, sont extrêmement instables.

3° Le manganèse, le cobalt et le nickel, chauffés en présence d'oxydes basiques, donnent tous trois un bioxyde à caractère acide, donnant des sels dont la stabilité va en décroissant des manganites aux nickelites.

Sous l'action des hautes températures produites par l'arc électrique, les curieuses dépolymérisations du bioxyde de manganèse, sous l'action d'une chaleur progressivement constante, signalées par M. Rousseau, semblent se poursuivre au delà du manganite : $MnO^2 2CaO$.

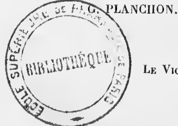
Le cobaltite de magnésium porte à trois le nombre des cobaltites actuellement connus; enfin, le dinickelite de baryum, semblable à l'oxyde $Ni^3O^5 (2NiO^2NiO)$ de Th. Bayley et comparable au dicobaltite de M. Rousseau, vient confirmer les hypothèses de Vicke et de Bayley sur l'existence d'un bioxyde de nickel.

4° Indépendamment de la reproduction d'un certain nombre de composés déjà connus dont nous avons étudié et signalé les propriétés, nous avons obtenu quelques composés nouveaux : le tétrachromite de baryum, le cobaltite de magnésium et le dinickelite de baryum.

De plus, nous avons constaté la formation de ferrites, manganites, cobaltites et nickelites plus basiques que ceux qui avaient été signalés jusqu'ici, sans pouvoir les isoler à un état de pureté satisfaisant.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
Henri MOISSAN.

Vu: Le Directeur de l'École,
PLANCHON.



Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

24590 Paris. — Impr GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS
Quai des Grands-Augustins